

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-000450

(43)Date of publication of application : 05.01.1988

(51)Int.Cl.

C23C 4/12
H01M 8/12
// C04B 35/48

(21)Application number : 61-144133

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 20.06.1986

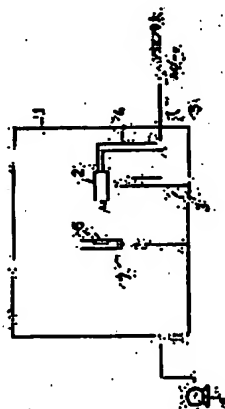
(72)Inventor : NAKAMORI MASAHARU
SAKAI HIROSHI

(54) FORMATION OF SOLID ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a poreless solid electrolyte having good characteristics at a high speed by supplying an inorg. solid electrolyte to a material to be treated which is preheated in an atmosphere maintained under a prescribed pressure by a thermal spraying gun and executing plasma spraying.

CONSTITUTION: A porous aluminum plate 6 only one face of which is masked by a jig 7 is disposed into a low-pressure vessel 1 in which about 10W100Torr atmosphere is maintained by a vacuum pump 8. Gaseous Ar is then supplied through a supply line 5 and the plasma spraying gun 2 is started to preheat the above-mentioned porous aluminum plate 6 to about 100° C Yttria stabilized zirconia powder is successively supplied through a supply line 4 to the above-mentioned spraying gun 2 to execute plasma spraying. The poreless yttria stabilized zirconia film of the solid electrolyte having good electrical conductivity is thereby formed on the above-mentioned porous aluminum plate 6.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

③ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

③ 公開特許公報 (A) 昭63-450

⑨ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)1月5日

C 23 C 4/12
H 01 M 8/12
B 04 B 35/48

6686-4K

7623-5H

B-7412-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑨ 発明の名称 固体電解質の形成方法

⑩ 特 願 昭61-144133

⑩ 出 願 昭61(1986)6月20日

⑨ 発 明 者 中 森 正 治 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号 三菱重工業株式会社高砂研究所内

⑨ 発 明 者 坂 井 広 兵庫県神戸市兵庫区和田崎町1丁目1番1号 三菱重工業株式会社神戸造船所内

⑩ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

⑩ 復代理人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

固体電解質の形成方法

2. 特許請求の範囲

プラズマ照射装置内に被処理材を配置し、内部を真空に所定の圧力に調整して被処理材を予熱した後、無機固体電解質を溶射ガンに供給し、プラズマ照射を行うことを特徴とする固体電解質の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は固体電解質の形成方法に関し、特に燃料電池に係わるものである。

【従来の技術】

従来、固体電解質 (イットリウム安定化ジルコニアが代表的) の形成法としては、例えば以下の方法が知られている。

① 焼結法 (管又は板)。この方法については、例えば日化陶カATALOGに記録されている。

② EVD法 (薄膜: 米国ウェスチングハウス

社)。この方法については、例えば「燃料電池 (1984)」高橋武彦に記録されている。

③ 溶射法 (薄膜: 通商省・電経研)。この方法については、例えばサンシャイン1981. vol. 2, No. 1に記録されている。

【発明が解決しようとする問題点】

しかしながら、従来技術によれば、以下の問題点を有する。

① 焼結法: 薄膜の形成方法が困難であるとともに、粗雑、精密な加工が困難である。

② EVD法: 薄膜の形成速度が遅い。また、薄膜形成時に1000~1300℃の高熱にさらされるため、被処理材に与える影響が大きい。

③ 溶射法: 薄膜の形成速度は速いが、薄膜は多孔質となり気体がリークする。

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、気孔のない固体電解質の形成方法を提供することを目的とする。

【問題点を解決するための手段】

本発明は、プラズマ照射装置内に被処理材を配

置し、内部雰囲気所定の圧力に調整して被処理材を予熱した後、無機固体電解質を溶射ガンに供給し、プラズマ溶射を行うことを特徴とし、もって気孔のない固体電解質を形成できる。

【作 用】

本発明によれば、

(1) 低圧雰囲気(10~100 Torr)中でプラズマ溶射を行うと、溶射粒子の飛行速度が著しく加速されるため、被処理物上での衝突速度が大きくなり、皮膜中の粒子密度が大きくなる(気孔がなくなる)。

(2) 低圧雰囲気中でのプラズマ溶射では通常の大気溶射に比較して使用する溶射粉末の粒径を $1/2$ 以下にできるため、形成される皮膜の密度は大きくなる(気孔がなくなる)。

(3) プラズマ溶射中の雰囲気ガスを任意に選定できるため、適切な雰囲気条件下で固体電解質を形成できる。

【実施例】

以下、本発明の一実施例を図を参照して説明す

次に、本発明方法について説明する。

まず、多孔質アルミ板8を用意し、マスキング治具7により多孔質アルミ板8の片面のみをマスキングした。つづいて、このマスキングを行った多孔質アルミ板8を、低圧容器1の中へ設置した。次いで、低圧容器1を閉じ、真空ポンプ8により 10^{-4} Torrまで真空引きを行った。更に、低圧容器1中へ供給ライン4を介してArガスを供給しつつ、雰囲気圧を50 Torrに調整した。しかる後、溶射ガン2を始動させ、多孔質アルミ板8上を 1 m/s の速度で走査し、多孔質アルミ板8を 100°C 程度まで予熱した。ひきつづき、溶射ガン2へ供給ライン3を介してイットリア安定化ジルコニア粉末を供給し、膜厚 $100\text{ }\mu\text{m}$ を目様に溶射を開始した。なお、溶射時の主要条件、使用粉末の粒径は下記に示す通りである。

溶射ガス: Ar/He

溶射時の雰囲気圧力: 50 Torr

ワーク: 回転式

ガン移動速度: 1 m/s

る。

図1図は本発明に用いられる低圧溶射装置の説明図である。図中の1は低圧容器である。この低圧容器1内には、溶射ガン2が溶射ガンサポート3によって支持して設けられている。前記溶射ガン2には、YSZ粉末供給ライン4、Ar/He供給ライン5が夫々連結されている。また、前記低圧容器1内であつた溶射ガン2の前方には例えば $23\text{ }\mu\text{m} \times 31\text{ mm}$ の多孔質アルミ板8が設置され、この多孔質アルミ板8の片面はステンレス鋼のマスキング治具7によって保護されている。前記低圧容器1には、真空ポンプ8が連結されている。なお、下記の表はこうした構造の装置の主な仕様である。

表

低 圧 容 器	約 $\phi 1.5\text{ m} \times 2.0\text{ m}$
溶 射 ガ ン	プラズマ溶射ガンP4-V (10kV)
溶 射 ガ ス	Ar, He, H ₂ , N ₂
溶 射 圧 力	10~100 Torr
ワーク及び コントロール	コンピュータによる5軸制御

粉末(YSZ)粒径: $< 2.5\text{ }\mu\text{m}$

但し、通常の大気中でのプラズマ溶射に使用する粉末の粒径は $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。溶射終了後、溶射ガン2を止め、多孔質アルミ板8が常温付近まで冷却するのを待ってから、低圧容器1内へ空気を導入した。この後、低圧容器1内より多孔質アルミ板8を取出した。

上記実施例によれば、多孔質アルミ板(Heリーク: $1 \times 10^{-4}\text{ Acc/sec}$) 8上にイットリア安定化ジルコニアを所定の条件下でコーティングするため、その通気量を無くすることができる(Heリーク $< 10^{-4}\text{ Acc/sec}$)。なお、通常の大気溶射では 10^{-4} Acc/sec である。また、イットリア安定化ジルコニア皮膜の導電率を測定したところ、焼結品と同等の性能を有しており、本発明により得られた皮膜は良好な導電率を有していることが確認された。

【発明の効果】

以上詳述した如く本発明によれば、気孔のない特性の良好な固体電解質の形成方法を提供できる。

4. 図面の簡単な説明

図は本発明の一実施例に係る固体電解質の形成方法に用いられる低圧溶射装置の説明図である。

1—低圧容器、2—溶射ガン、3—溶射ガンサポート、4、5—供給ライン、6—多孔質アルミ板、7—マスキング治具、8—真空ポンプ。

出願人兼代理人 弁理士 鈴江武彦

